



⑮ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 100 49 265 A 1**

⑤ Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 07 C 253/32**  
C 07 C 255/07

⑦ Aktenzeichen: 100 49 265.7  
② Anmeldetag: 28. 9. 2000  
④ Offenlegungstag: 11. 4. 2002

**DE 100 49 265 A 1**

⑦ Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦ Erfinder:  
Jungkamp, Tim, Dr., 69221 Dossenheim, DE;  
Kunsmann-Keitel, Dagmar Pascal, Dr., 67117  
Limburgerhof, DE; Baumann, Robert, Dr., 68161  
Mannheim, DE; Baßler, Peter, Dr., 68519 Viernheim,  
DE; Siegel, Wolfgang, Dr., 67117 Limburgerhof, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

- ⑤ Verfahren zur Trennung von Pentennitril-Isomeren
- ⑤ Verfahren zur destillativen Auftrennung von Pentennitril-Isomeren, die im Druckbereich von 1 bis 500 kPa eine relative Flüchtigkeit  $\alpha$  im Bereich von 1,0 bis 1,3 aufweisen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Destillation in Gegenwart eines flüssigen Verdünnungsmittels durchführt, das mit den Pentennitril-Isomeren unter gleichen Druckbedingungen Azeotrope bildet, deren relative Flüchtigkeit  $\alpha$  höher ist als die der zu trennenden Pentennitril-Isomere.

**DE 100 49 265 A 1**



[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur destillativen Auftrennung von Pentennitril-Isomeren, die im Druckbereich von 1 bis 500 kPa eine relative Flüchtigkeit alpha im Bereich von 1,0 bis 1,3 aufweisen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Destillation in Gegenwart eines flüssigen Verdünnungsmittels durchführt, das mit den Pentennitril-Isomeren unter gleichen Druckbedingungen Azeotrope bildet, deren relative Flüchtigkeit alpha höher ist als die der zu trennenden Pentennitril-Isomere.

[0002] Zur großtechnischen Herstellung von Polyamiden besteht weltweit ein großer Bedarf an alpha,omega-Alkylendiaminen, welche dabei als ein wichtiges Ausgangsprodukt dienen. Alpha,omega-Alkylendiamine, wie z. B. das Hexamethyldiamin, werden fast ausschließlich durch Hydrierung der entsprechenden Dinitrile gewonnen. Fast alle großtechnischen Wege zur Herstellung von Hexamethyldiamin sind daher im wesentlichen Varianten der Herstellung des Adipodinitrils, von dem jährlich weltweit etwa 1,0 Mio. Tonnen produziert werden.

[0003] In K. Weissmehl, H.-J. Arpe, Industrielle Organische Chemie, 4. Auflage, VCH Weinheim, S. 266 ff. sind vier prinzipiell unterschiedliche Routen zur Herstellung von Adipinsäuredinitril beschrieben:

1. die dehydratisierende Aminierung der Adipinsäure mit Ammoniak in der Flüssig- oder Gasphase über intermediär gebildetes Diamid;
2. die indirekte Hydrocyanierung des 1,3-Butadiens über die Zwischenstufe der 1,4-Dichlorbutene;
3. die Hydromerisierung von Acrylnitril in einem elektrochemischen Prozess; und
4. die direkte Hydrocyanierung von 1,3-Butadien mit Cyanwasserstoff.

[0004] Nach dem letztgenannten Verfahren erhält man in einer ersten Stufe durch Monoaddition ein Gemisch isomerer Pentennitrile, wie trans-2-Pentennitril, cis-2-Pentennitril, trans-3-Pentennitril, cis-3-Pentennitril, 4-Pentennitril, (E)-2-Methyl-2-butennitril, (Z)-2-Methyl-2-butennitril und 2-Methyl-3-butennitril.

[0005] Anschließend wird in einer weiteren Stufe durch anti-Markownikow-Cyanwasserstoffaddition an 4-Pentennitril das Adipinsäuredinitril gebildet. Die Umsetzung erfolgt dabei in der Flüssigphase in einem Lösungsmittel, wie z. B. Tetrahydrofuran, bei einer Temperatur im Bereich von 30–150°C und drucklos. Dabei werden als Katalysatoren Nickelkomplexe mit Phosphor-haltigen Liganden und gegebenenfalls Lewis-Säuren wie Metallsalze oder Triphenylbor als Promotoren verwendet. Auch bei dieser zweiten Cyanwasserstoffaddition werden aus 4-Pentennitril oder den damit im Gleichgewicht vorliegenden Isomeren, wie trans-3-Pentennitril, cis-3-Pentennitril und 2-Methyl-3-butennitril oder deren Gemischen, andere Pentennitril-Isomere gebildet.

[0006] In "Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds", Bd. 1, VCH Weinheim, S. 465 ff. wird allgemein die heterogen und homogen katalysierte Addition von Cyanwasserstoff an Olefine beschrieben. Dabei werden vor allem Katalysatoren auf Basis von Phosphin-, Phosphit- und Phosphinit-Komplexen des Nickels und Palladiums verwendet. Zur Herstellung von Adipinsäuredinitril durch Hydrocyanierung von Butadien werden vorwiegend Nickel(0)-Phosphitkatalysatoren, ggf. in Gegenwart einer Lewis-Säure als Promotor verwendet. Bei der Bildung des Monoadditionsproduktes erhält man ein Isomerengemisch, welches u. a. 3-Pentennitril und 2-Methyl-3-butennitril umfasst.

[0007] Die WO 99/13983 beschreibt die Hydrocyanierung von Butadien oder eines 1,3-Butadien-haltigen Kohlenwasserstoffgemischs zu monoolefinischen C<sub>5</sub>-Mononitrilen und/oder Adipodinitril in Gegenwart von Phosphonit-Komplexen des Nickels. Hierbei werden ebenfalls Isoomerengemische von Pentennitrilen erhalten.

[0008] Vor der zweiten Cyanwasserstoffaddition ist eine Abtrennung von solchen Pentennitril-Isomeren erwünscht, die sich nur schlecht zu Adipinsäuredinitril umsetzen lassen oder Nebenprodukte bilden. Ebenso ist eine Auftrennung des Pentennitril-Isomeren-Gemisches erwünscht, das bei der Adipodinitrilsynthese als Nebenprodukt erhalten wird.

[0009] Die destillative Auftrennung dieses Isomeren-Gemisches bereitet erhebliche Probleme, da die relative Flüchtigkeit alpha bestimmter Pentennitril-Isomere im Bereich von 1 bis 500 kPa im Bereich von 1,0 bis 1,3 liegt. Unter der relativen Flüchtigkeit alpha versteht man dabei den Quotienten der Dampfdrücke zweier Substanzen, wobei man den Dampfdruck der Substanz mit dem höheren Dampfdruck in den Zähler des Quotienten nimmt.

[0010] Hierzu kommen insbesondere Mischungen in Betracht, die die Pentennitril-Kombinationen trans-3-Pentennitril/4-Pentennitril, trans-3-Pentennitril/trans-2-Pentennitril, trans-2-Pentennitril/4-Pentennitril, cis-3-Pentennitril/4-Pentennitril, cis-3-Pentennitril/trans-2-Pentennitril oder (E)-2-Methyl-2-butennitril/2-Methyl-3-butennitril enthalten.

[0011] Zu Umgehung des Trennproblems trans-3-Pentennitril / trans-2-Pentennitril wurde beispielsweise in US 3,526,654, US 3,564,040, US 3,852,325 und US 3,852,327 vorgeschlagen, die schlecht destillativ abtrennbaren Pentennitril-Isomere katalytisch in solche umzuwandeln, die sich leicht destillativ abtrennen lassen.

[0012] Nachteilig hierbei ist, daß die katalytische Isomerisierung durch Bildung von unerwünschten Isomeren oder Oligomeren zu Verlusten an Wertprodukt führt.

[0013] Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren bereitzustellen, das die destillative Auftrennung von Pentennitril-Isomeren, die im Druckbereich von 1 bis 500 kPa eine relative Flüchtigkeit alpha im Bereich von 1,0 bis 1,3 aufweisen, auf technisch einfache und wirtschaftliche Weise ermöglicht.

[0014] Demgemäß wurde das eingangs definierte Verfahren gefunden.

[0015] Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich vorteilhaft auf die Trennung von Pentennitril-Isomeren, die im Druckbereich von 1 bis 500 kPa eine relative Flüchtigkeit alpha im Bereich von 1,0 bis 1,3, vorzugsweise 1,0 bis 1,2, insbesondere 1,0 bis 1,15 aufweisen, anwenden. Hierbei kommen insbesondere Mischungen in Betracht, die die oben genannten Pentennitril-Isomeren-Kombinationen enthalten.

[0016] In einer bevorzugten Ausführungsform kommt ein Verfahren in Betracht, bei dem man aus einer Mischung, enthaltend trans-3-Pentennitril und trans-2-Pentennitril eine Mischung erhält, die ein höheres Verhältnis an trans-2-Pentennitril zu trans-3-Pentennitril aufweist als die Ausgangsmischung, und eine Mischung, die ein niedrigeres Verhältnis an trans-2-Pentennitril zu trans-3-Pentennitril aufweist als die Ausgangsmischung.

[0017] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kommt ein Verfahren in Betracht, bei dem man aus einer Mi-



schung, enthaltend trans-3-Pentennitril und 4-Pentennitril eine Mischung erhält, die ein höheres Verhältnis an trans-3-Pentennitril zu 4-Pentennitril aufweist als die Ausgangsmischung, und eine Mischung, die ein niedrigeres Verhältnis an trans-3-Pentennitril zu 4-Pentennitril aufweist als die Ausgangsmischung.

[0018] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kommt ein Verfahren > in Betracht, bei dem man aus einer Mischung, enthaltend trans-2-Pentennitril und 4-Pentennitril eine Mischung erhält, die ein höheres Verhältnis an trans-2-Pentennitril zu 4-Pentennitril aufweist als die Ausgangsmischung, und eine Mischung, die ein niedrigeres Verhältnis an trans-2-Pentennitril zu 4-Pentennitril aufweist als die Ausgangsmischung.

[0019] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kommt ein Verfahren in Betracht, bei dem man aus einer Mischung, enthaltend cis-3-Pentennitril und 4-Pentennitril eine Mischung erhält, die ein höheres Verhältnis an cis-3-Pentennitril zu 4-Pentennitril aufweist als die Ausgangsmischung, und eine Mischung, die ein niedrigeres Verhältnis an cis-3-Pentennitril zu 4-Pentennitril aufweist als die Ausgangsmischung.

[0020] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kommt ein Verfahren in Betracht, bei dem man aus einer Mischung, enthaltend cis-3-Pentennitril und trans-2-Pentennitril eine Mischung erhält, die ein höheres Verhältnis an cis-3-Pentennitril zu trans-2-Pentennitril aufweist als die Ausgangsmischung, und eine Mischung, die ein niedrigeres Verhältnis an cis-3-Pentennitril zu trans-2-Pentennitril aufweist als die Ausgangsmischung.

[0021] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kommt ein Verfahren in Betracht, bei dem man aus einer Mischung, enthaltend (E)-2-Methyl-2-butennitril und 2-Methyl-3-butennitril eine Mischung erhält, die ein höheres Verhältnis an (E)-2-Methyl-2-butennitril zu 2-Methyl-3-butennitril aufweist als die Ausgangsmischung, und eine Mischung, die ein niedrigeres Verhältnis an (E)-2-Methyl-2-butennitril zu 2-Methyl-3-butennitril aufweist als die Ausgangsmischung.

[0022] Die Herstellung der im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Mischung von Pentennitril-Isomeren, insbesondere durch Cyanwasserstoffaddition an Butadien oder Butadien enthaltenden Kohlenwasserstoffgemischen, kann nach an sich bekannten Verfahren, insbesondere durch Cyanwasserstoffaddition an Butadien oder Butadien enthaltenden Kohlenwasserstoffgemischen, beispielsweise wie eingangs beschrieben erfolgen. Grundsätzlich wird nach bisherigen Beobachtungen die Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens durch die Art der Herstellung der Pentennitril-Isomeren oder durch die mengenmäßige Zusammensetzung der Isomeren-Mischung nicht eingeschränkt oder ausgeschlossen.

[0023] Erfindungsgemäß führt man die Destillation in Gegenwart eines flüssigen Verdünnungsmittels durch, das mit den Pentennitril-Isomeren unter gleichen Druckbedingungen jeweils Azeotrope bildet, deren relative Flüchtigkeit alpha höher, vorzugsweise um mindestens 1% höher, ist als die der zu trennenden Pentennitril-Isomere.

[0024] Die Menge an flüssigem Verdünnungsmittel gegenüber der Menge an Pentennitril-Isomeren-Gemisch ist an sich nicht kritisch. Setzt man mehr flüssiges Verdünnungsmittel ein als den durch die Azeotrope abzudestillierenden Mengen entspricht, so verbleibt überschüssiges flüssiges Verdünnungsmittel als Sumpfprodukt. Setzt man weniger flüssiges Verdünnungsmittel ein als den durch die Azeotrope abzudestillierenden Mengen entspricht, so verbleibt überschüssiges Pentennitril-Isomeren-Gemisch als Sumpfprodukt. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, das flüssige Verdünnungsmittel gegenüber dem Pentennitril-Isomeren-Gemisch in der Menge einzusetzen, die den durch die Azeotrope abzudestillierenden Mengen entspricht.

[0025] Die Destillation kann man vorteilhaft bei einem Druck im Bereich von 1 bis 200 kPa, vorzugsweise 50 bis 100 kPa, insbesondere bei Umgebungsdruck durchführen.

[0026] Die Destillation kann vorteilhaft durch fraktionierende Destillation in einer oder mehreren, wie 2 oder 3 Destillationsapparaturen erfolgen.

[0027] Dabei kommen für die Destillation hierfür übliche Apparaturen in Betracht, wie sie beispielsweise in: Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3. Ed., Vol. 7, John Wiley & Sons, New York, 1979, Seite 870–881 beschrieben sind, wie Siebbodenkolonnen, Glockenbodenkolonnen, Packungskolonnen, Füllkörperkolonnen, Kolonnen mit Seitenabzug oder Trennwandkolonnen.

[0028] In einer bevorzugten Ausführungsform setzt man ein flüssiges Verdünnungsmittel ein, das mit Pentennitril-Isomeren eine Mischungslücke unter bestimmten Mengenbedingungen, Druckbedingungen, vorzugsweise im Bereich von 10 bis 200 kPa, insbesondere unter Normaldruck, und Temperaturbedingungen, vorzugsweise im Bereich von 0 bis 120°C, insbesondere bei Umgebungstemperatur, aufweist.

[0029] Vorzugsweise kann eine Auftrennung der Produktmischung in zwei Phasen durch Wahl einer geeigneten Temperatur erreicht werden. Als weitere Möglichkeit kommt die Wahl geeigneter Mengenverhältnisse in Betracht wie der Zusatz von flüssigem Verdünnungsmittel.

[0030] Die Phasentrennung kann in an sich bekannter Weise in für solche Zwecke beschriebenen Apparaturen erfolgen, wie sie beispielsweise aus: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. B3, 5. Ed., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1988, Seite 6–14 bis 6–22 bekannt sind.

[0031] Die für die Phasentrennung optimalen Apparaturen und Verfahrensbedingungen lassen sich dabei leicht durch einige einfache Vorversuche ermitteln.

[0032] Vorteilhaft kann diejenige der beiden Phasen, die nach der Phasentrennung den höheren Gewichtsanteil an flüssigem Verdünnungsmittel aufweist, teilweise oder vollständig in das erfindungsgemäße Verfahren zurückgeführt werden.

[0033] Als flüssiges Verdünnungsmittel kommen organische oder anorganische flüssige Verdünnungsmittel in Betracht. In einer vorteilhaften Ausführungsform kann man Wasser als flüssiges Verdünnungsmittel einsetzen.

[0034] Die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Pentennitril-Isomere, die einer weiteren wirtschaftlichen Cyanwasserstoffaddition zugeführt werden können, können anschließend in an sich bekannter Weise zu Adipinsäuredinitril umgesetzt werden.

[0035] Die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Pentennitril-Isomere, die nicht einer weiteren wirtschaftlichen Cyanwasserstoffaddition zugeführt werden können, können anschließend in an sich bekannter Weise zu anderen Pentennitril-Isomeren isomerisiert werden.



## Beispiele

## Erfindungsgemäße Beispiele

- 5 [0036] Eine Mischung aus 800 g eines Pentennitril-Isomeren-Gemisches gemäß Tabelle 1 und 800 g Wasser wurde in einer Destillationskolonne (Höhe 185 cm, Durchmesser 30 mm, Packung: Sulzerpack EX, Firma Sulzer Chemtec AG, Winterthur, Schweiz) bei einem Rücklaufverhältnis von 1 : 5 (Abnahme : Rücklauf) unter Umgebungsdruck fraktionierend destilliert. Die als Kopffraktion erhaltenen Proben wurden gaschromatographisch analysiert.

## 10 Vergleichsbeispiele

- [0037] Die Vergleichsbeispiele wurden wie die erfindungsgemäßen Beispiele durchgeführt, jedoch wurden 1600 g Pentennitril-Isomeren-Gemisch gemäß Tabelle 1 eingesetzt und kein Wasser.

## 15 Tabelle 1

	Pentennitril-Isomeren-Kombination	GC-Flächenverhältnis		Destill.- Temp.
		Vor Destill.	Nach Destill.	
20	Bsp. 1 trans-2-Pentennitril / trans-3-Pentennitril	1,9	3,4	92°C
	Vgl. 1 trans-2-Pentennitril / trans-3-Pentennitril	2,2	1,6	142°C
	Bsp. 2 trans-3-Pentennitril / 4-Pentennitril	4,5	26	94°C
	Vgl. 2 trans-3-Pentennitril / 4-Pentennitril	4,4	7,1	132°C
25	Bsp. 3 (E)-2-Methyl-2-butennitril / 2-Methyl-3-butennitril	6,0	20	87°C
	Vgl. 3 (E)-2-Methyl-2-butennitril / 2-Methyl-3-butennitril	6,0	14	117°C

## 30 Patentansprüche

1. Verfahren zur destillativen Auftrennung von Pentennitril-Isomeren, die im Druckbereich von 1 bis 500 kPa eine relative Flüchtigkeit alpha im Bereich von 1,0 bis 1,3 aufweisen, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Destillation in Gegenwart eines flüssigen Verdünnungsmittels durchführt, das mit den Pentennitril-Isomeren unter gleichen Druckbedingungen Azeotrope bildet, deren relative Flüchtigkeit alpha höher ist als die der zu trennenden Pentennitril-Isomere.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das flüssige Verdünnungsmittel mit Pentennitril-Isomeren eine Mischungslücke unter bestimmten Mengen-, Druck- und Temperaturbedingungen aufweist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei man als flüssiges Verdünnungsmittel Wasser einsetzt.
4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, wobei man die bei der Destillation erhaltene Mischung in die Mischungslücke überführt und diejenige der beiden Phasen, die den höheren Gewichtsanteil an flüssigem Verdünnungsmittel aufweist, in das Verfahren gemäß Anspruch 1 zurückführt.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, wobei man aus einer Mischung, enthaltend trans-3-Pentennitril und trans-2-Pentennitril eine Mischung erhält, die ein höheres Verhältnis an trans-2-Pentennitril zu trans-3-Pentennitril aufweist als die Ausgangsmischung, und eine Mischung, die ein niedrigeres Verhältnis an trans-2-Pentennitril zu trans-3-Pentennitril aufweist als die Ausgangsmischung.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, wobei man aus einer Mischung, enthaltend trans-3-Pentennitril und 4-Pentennitril eine Mischung erhält, die ein höheres Verhältnis an trans-3-Pentennitril zu 4-Pentennitril aufweist als die Ausgangsmischung, und eine Mischung, die ein niedrigeres Verhältnis an trans-3-Pentennitril zu 4-Pentennitril aufweist als die Ausgangsmischung.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, wobei man aus einer Mischung, enthaltend trans-2-Pentennitril und 4-Pentennitril eine Mischung erhält, die ein höheres Verhältnis an trans-2-Pentennitril zu 4-Pentennitril aufweist als die Ausgangsmischung, und eine Mischung, die ein niedrigeres Verhältnis an trans-2-Pentennitril zu 4-Pentennitril aufweist als die Ausgangsmischung.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, wobei man aus einer Mischung, enthaltend cis-3-Pentennitril und 4-Pentennitril eine Mischung erhält, die ein höheres Verhältnis an cis-3-Pentennitril zu 4-Pentennitril aufweist als die Ausgangsmischung, und eine Mischung, die ein niedrigeres Verhältnis an cis-3-Pentennitril zu 4-Pentennitril aufweist als die Ausgangsmischung.
9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, wobei man aus einer Mischung, enthaltend cis-3-Pentennitril und trans-2-Pentennitril eine Mischung erhält, die ein höheres Verhältnis an cis-3-Pentennitril zu trans-2-Pentennitril aufweist als die Ausgangsmischung, und eine Mischung, die ein niedrigeres Verhältnis an cis-3-Pentennitril zu trans-2-Pentennitril aufweist als die Ausgangsmischung.
10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, wobei man aus einer Mischung, enthaltend (E)-2-Methyl-2-butennitril und 2-Methyl-3-butennitril eine Mischung erhält, die ein höheres Verhältnis an (E)-2-Methyl-2-butennitril zu 2-Methyl-3-butennitril aufweist als die Ausgangsmischung, und eine Mischung, die ein niedrigeres Verhältnis an (E)-2-Methyl-2-butennitril zu 2-Methyl-3-butennitril aufweist als die Ausgangsmischung.

